



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 673 104 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **95810138.8**

⑮ Int. Cl.⁸: **H02K 15/12, C08G 59/68**

⑭ Anmeldetag: **03.03.95**

⑯ Priorität: **16.03.94 CH 781/94**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.95 Patentblatt 95/38

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

⑲ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑳ Erfinder: **Moser, Roland**
Säckingerstrasse 10
CH-4058 Basel (CH)
Erfinder: **Bär, Daniel**
Schmiedgasse 23
CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder: **Mayer, Carl W., Dr.**
Steingrubenweg 224
CH-4125 Riehen (CH)

⑳ Ein-Komponenten-Epoxidharz-Systeme für das Träufelverfahren und Heisstauchrollerverfahren.

㉑ Verfahren zur Fixierung von Drahtwicklungen durch Auftropfen eines Imprägnierharzes auf die erwärmte rotierende Drahtwicklung oder durch Eintauchen der erwärmten rotierenden Drahtwicklung in ein mit einem Imprägnierharz gefülltes Bad, wobei als Imprägnierharz eine Zusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz und einen blockierten Polymerisationsinitiator verwendet wird.

EP 0 673 104 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fixierung von Drahtwicklungen durch Auftropfen eines Imprägnierharzes auf die erwärmte rotierende Drahtwicklung oder durch Eintauchen der erwärmten rotierenden Drahtwicklung in ein mit einem Imprägnierharz gefülltes Bad, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Imprägnierharz eine Zusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz und einen blockierten Polymerisations-

5 Initiator verwendet wird.
Drahtwicklungen von Rotoren oder Statoren werden häufig zum Schutz vor störenden Umwelteinflüssen und zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit mit geeigneten Isolierharzen imprägniert. So müssen beispielsweise bei der Herstellung von Elektromotoren die Drahtwicklungen mittels eines Elektroisolierlacks auf einem Träger fixiert werden.

10 Ein herkömmliches Verfahren zur Imprägnierung von Drahtwicklungen ist das Tauchimprägnieren, wobei lösungsmittelhaltige Imprägnierlacke verwendet werden. Das Tauchimprägnierverfahren lässt sich allerdings nicht gut in eine kontinuierliche Fertigung einbeziehen, da das Abtropfen und das Verdunsten des Lösungsmittels viel Zeit beanspruchen. Eine gute Imprägnierung ist nur durch mehrmaliges Tauchen und unter Anwendung von Vakuum zu erreichen. Ausserdem ist die Verwendung lösungsmittelhaltiger Lacke ökologisch bedenklich.

15 Aus diesen Gründen werden heute vermehrt Verfahren wie das Träufelverfahren und das Heisstauchrollierverfahren angewendet, wobei lösungsmittelfreie Imprägnierharze verwendet werden.

Beim Träufelverfahren wird das Imprägnierharz auf die erwärmte, mässig schnell rotierende Wicklung bis zur völligen Durchtränkung aufgetropft. Die anschliessende Härtung kann, je nach verwendetem Träufelharz, 20 kalt oder bei höheren Temperaturen erfolgen.

Auch beim Heisstauchrollierverfahren wird der Rotor bzw. Stator in einem Ofen vorgewärmt (Ofentemperatur: ca. 200 °C). Anschliessend wird der erwärmte Rotor oder Stator in einer Vorrichtung fixiert und rotierend in ein mit dem Imprägnierharz gefülltes Tränkbad eingetaucht. Nach vollständiger Durchtränkung der Wicklungen wird der Rotor bzw. Stator aus dem Imprägnierbad entfernt, wobei die Rotation bis zur Gellierung der 25 Tränkmasse beibehalten wird. Gegebenenfalls ist eine Nachhärtung in einem Ofen erforderlich.

Im Träufelverfahren und Heisstauchrollierverfahren werden häufig ungesättigte Polyesterharze und Epoxidharze verwendet (siehe z.B. H. Batzer: "Polymere Werkstoffe", Georg Thieme Verlag 1984, Band III, Seite 307-309). Hierbei handelt es sich jedoch um Zwei-Komponenten-Systeme, d.h. Harz und Härter müssen getrennt voneinander gelagert werden und werden erst kurz vor der Applikation gemischt. Bei diesen Systemen ist also vor der Imprägnierung ein relativ aufwendiger Dosier- und Mischprozess erforderlich. Ausserdem ist 30 die Verarbeitungsdauer nach Mischen der einzelnen Komponenten, das sogenannte "Pot-Life", bei Zwei-Komponenten-Harzen oftmals zu kurz.

Deshalb besteht ein Bedarf an Ein-Komponenten-Imprägniersystemen, die bei Raumtemperatur lagerstabil sind und ohne vorherige Mischprozesse direkt im Träufel- bzw. Heisstauchrollierverfahren einsetzbar sind. 35 Geeignete Ein-Komponenten-Systeme sind beispielsweise die in der DE-A 1445263 beschriebenen Polyesterimide.

Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Flexibilität, der ausgehärteten Polyesterimidharze sind jedoch wesentlich schlechter als die von entsprechenden Epoxidharzen. Ausserdem ist die Verwendung von Polyesterimiden wegen des hohen Anteils an flüchtigen Produkten toxikologisch bedenklich.

40 Unerwarteterweise wurde nun gefunden, dass Epoxidharze in Kombination mit bestimmten blockierten Polymerisationsinitiatoren als lagerstabile Ein-Komponenten-Imprägnierharze verwendet werden können, die ein langes Pot-Life aufweisen und gehärtete Produkte mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften liefern. Auch aus toxikologischen bzw. ökologischen Gründen ist die Verwendung solcher Harze im Träufel- oder Heisstauchrollierverfahren vorteilhaft, da praktisch keine flüchtigen Spaltprodukte auftreten.

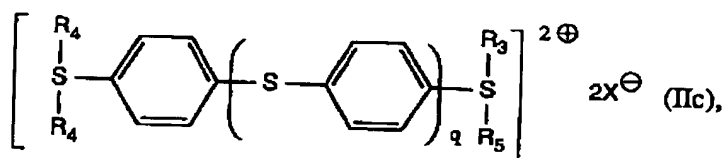
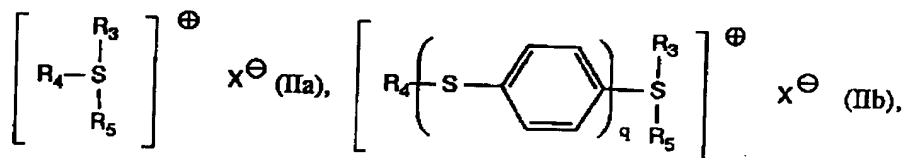
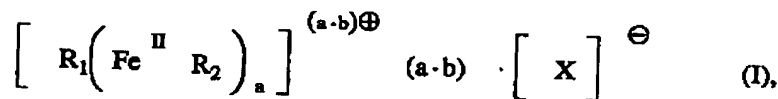
45 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Fixierung von Drahtwicklungen durch Auftropfen eines Imprägnierharzes auf die erwärmte rotierende Drahtwicklung oder durch Eintauchen der erwärmten rotierenden Drahtwicklung in ein mit einem Imprägnierharz gefülltes Bad, dadurch gekennzeichnet, dass als Imprägnierharz eine Zusammensetzung enthaltend

(A) ein Epoxidharz und

50 (B) einen Initiator für die Polymerisation des Epoxidharzes

verwendet wird, wobei der Initiator (B) einer der folgenden Komponenten (B1) oder (B2) oder ein Gemisch von (B1) und (B2) ist und

(B1) eine durch UV-Strahlung aktivierbare Verbindung der Formel I, IIa, IIb oder IIc



darstellt, worin a und b unabhängig voneinander 1 oder 2 sind, R₁ ein π-Aren ist, R₂ ein π-Aren oder das Anion eines π-Arens bedeutet,

R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylaminogruppen oder Halogenatome substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder C₆-C₁₈-Aryl darstellen,

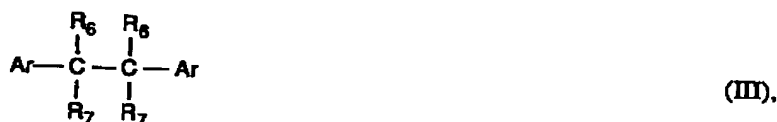
q eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,

[X][⊖] ein Anion [LQ_m][⊖] oder ein Anion einer teil- oder perfluorierten aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure ist, L für B, P, As oder Sb steht, Q für Fluor steht, wobei ein Teil der Reste Q auch Hydroxylgruppen sein können, und m der um Eins vergrößerten Wertigkeit von L entspricht, und

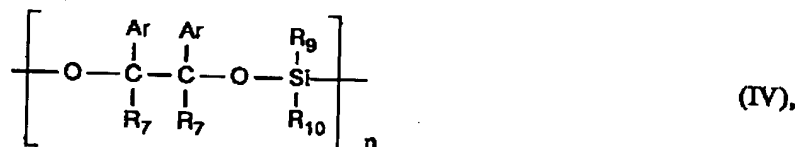
(B2) ein durch Wärme aktivierbarer Initiator aus einem Gemisch enthaltend

(a) mindestens ein quartäres Ammoniumsalz einer aromatisch-heterocyclischen Verbindung, die 1 oder 2 N-Atome enthält, und eines komplexen Halogenidanions ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus BF₄[⊖], PF₆[⊖], SbF₆[⊖], SbF₆(OH)[⊖] und AsF₆[⊖], und

(b) mindestens einen thermischen Radikalbildner (b1), (b2), (b3) oder (b4) ist, wobei (b1) ein Diaryletherderivat der Formel III



darstellt, worin Ar Phenyl, Naphthyl oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Chlor substituiertes Phenyl ist, R₆ für Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -O-CO-R₈ oder -OSiR₉R₁₀R₁₁ steht, worin R₈ C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl und R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten und R₇ C₁-C₄-Alkyl oder Cyclohexyl ist oder die gleiche Bedeutung wie Ar hat, (b2) für eine oligomere Verbindung der Formel IV



steht, worin Ar, R₇, R₉ und R₁₀ die gleiche Bedeutung wie in Formel II haben und n 2-20 ist,

- (b3) eine organische Peroxyverbindung darstellt und
(b4) ein Chinon ist.

Als Komponente (A) kann in dem erfindungsgemässen Verfahren
im Prinzip jede in der Technik der Epoxidharze übliche Verbindung eingesetzt werden.

5 Geeignete Epoxidharze sind beispielsweise:

I) Polyglycidyl- und Poly(β -methylglycidyl)ester erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül mit Epichlorhydrin bzw. β -Methyl-epichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen.

10 Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für diese Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

15 Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly(β -methylglycidyl)ether erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit anschliessender Alkalibehandlung.

20 Ether dieses Typs leiten sich beispielsweise ab von acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly(oxypropylen)glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

25 Sie leiten sich aber auch beispielsweise ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,3- oder 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Cyclohexandimethanol,

Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, oder 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohex-3-en, oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis(2-hydroxyethyl)anilin oder p,p'-Bis(2-hydroxyethylamino)diphenylmethan. Die Epoxidverbindungen können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon; oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan sowie auf Novolaken erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie 35 Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie insbesondere Phenol oder Kresol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₂-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert-Butylphenol oder erhältlich durch Kondensation mit Bisphenolen, so wie oben beschrieben.

40 III) Poly(N-glycidyl)verbindungen erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)methan, m-Xylylendiamin oder Bis(4-methylaminophenyl)methan. Zu den Poly(N-glycidyl)verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Di-glycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoff, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

45 IV) Poly(S-glycidyl)verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis(4-mercaptomethylphenyl)ether ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)oxyethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

50 Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

55 Vorzugsweise werden Epoxidharze auf Basis von Bisphenoldiglycidylethern eingesetzt, insbesondere Bisphenol A- oder Bisphenol F-diglycidylether.

Als Komponente A sind ausserdem Epoxidharze basierend auf Polyglycidylestern von Polycarbonsäuren bevorzugt, insbesondere Phthalsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester oder Trimellitsäurediglycidylester.

Weitere bevorzugte Komponenten A sind Epoxidharz auf Basis von Trimethylolpropantriglycidylether oder cycloaliphatische Epoxidharze.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Imprägnierharze sind lagerstabile Ein-Komponenten-Systeme; d.h. Epoxidharz und Härter bzw. Polymerisationsinitiator reagieren bei Raumtemperatur nicht miteinander und brauchen daher nicht getrennt gelagert zu werden. Dies macht die Verwendung von sogenannten "blockierten" Initiatoren erforderlich, die normalerweise gegenüber Epoxiden inert sind und erst nach einer "Deblockierung" die Polymerisation des Epoxidharzes katalysieren. Diese Deblockierung kann, je nach Art des verwendeten Initiators, durch UV-Strahlung und/oder Erhitzen auf hohe Temperaturen erfolgen.

Als Komponente (B) der erfindungsgemässen Imprägnierharze eignen sich demnach sowohl durch UV-Strahlung aktivierbare Initiatoren (B1) als auch durch Wärme aktivierbare Initiatoren (B2). Natürlich können auch Gemische von (B1) und (B2) eingesetzt werden.

Geeignete Initiatoren (B1) sind die Ferrocene der Formel I sowie die Sulfoniumsalze der Formeln IIa-IIc.

Für die Verbindungen der Formel I kommen als π -Arene R_1 und R_2 mit Vorzug carbocyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder heterocyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen und ein oder zwei S- und/oder O-Atomen in Betracht, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch gleiche oder verschiedene einwertige Reste, wie Halogenatome, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome, oder C_1 - C_8 -Alkyl-, C_1 - C_8 -Alkoxy- oder Phenylgruppen einfach oder mehrfach, vorzugsweise ein- oder zweifach, substituiert sein können. Diese π -Arenguppen können einkernige, kondensierte mehrkernige oder unkondensierte mehrkernige Systeme darstellen, wobei in den zuletzt genannten Systemen die Kerne direkt oder über Brückenglieder, wie $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$ oder $-CH=CH-$, verknüpft sein können. R_2 kann auch ein Indenylanion und insbesondere ein Cyclopentadienylanion sein, wobei auch diese Anionen gegebenenfalls durch gleiche oder verschiedene einwertige Reste, wie oben als Substituenten für π -Arene erwähnt, einfach oder mehrfach, vorzugsweise ein- oder zweifach substituiert sein können. Die Alkyl- oder Alkoxy-substituenten können dabei geradkettig oder verzweigt sein. Als typische Alkyl- oder Alkoxy-substituenten seien Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl und n-Octyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, n-Hexyloxy und n-Octyloxy genannt. Dabei sind Alkyl- und Alkoxygruppen mit 1 bis 4 und insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen bevorzugt. Als substituierte π -Arene oder substituierten Indenyl- oder Cyclopentadienylanionen werden solche bevorzugt, die einen oder zwei der obengenannten Substituenten, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppen, enthalten. Als R_1 und R_2 können gleiche oder verschiedene π -Arene vorliegen.

Beispiele für geeignete π -Arene sind Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Cumol, Methoxybenzol, Ethoxybenzol, Dimethoxybenzol, p-Chlortoluol, m-Chlortoluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Trimethylbenzol, Trimethoxybenzol, Naphthalin, 1,2-Dihydronaphthalin, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, Methyl-naphthalin, Methoxynaphthalin, Ethoxynaphthalin, Chlornaphthalin, Bromnaphthalin, Biphenyl, Stilben, Inden, 4,4'-Dimethylbiphenyl, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen, Triphenyl, Pyren, Perylen, Naphthacen, Coronen, Thiophen, Chromen, Xanthen, Thioxanthen, Benzofuran, Benzothiophen, Naphthothiophen, Thianthren, Diphenylenoxyd und Diphenylensulfid.

Beispiele für Anionen substituierter Cyclopentadiene sind die Anionen des Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylcyclopentadiens oder die Anionen des Dimethylcyclopentadiens. Bevorzugte Anionen sind das Anion des unsubstituierten Indens und insbesondere des unsubstituierten Cyclopentadiens.

Der Index a ist vorzugsweise 1. Der Index b ist vorzugsweise 1. Wenn a 2 ist, stellt R_2 vorzugsweise je das gegebenenfalls substituierte Indenylanion oder insbesondere das Cyclopentadienylanion dar.

X^\ominus ist bevorzugt das Anion einer perfluoraliphatischen oder perfluoraromatischen Sulfonsäure und ganz besonders $[LQ_m]^\ominus$, wie oben definiert.

Beispiele für Anionen perfluoraliphatischer oder perfluoraromatischer Sulfonsäuren sind $CF_3SO_3^\ominus$, $C_2F_5SO_3^\ominus$, $n-C_3F_7SO_3^\ominus$, $n-C_4F_9SO_3^\ominus$, $n-C_6F_{13}SO_3^\ominus$, $n-C_8F_{17}SO_3^\ominus$, $C_6F_5SO_3^\ominus$ und $CF_3C_6F_4SO_3^\ominus$. Bevorzugt ist $CF_3SO_3^\ominus$.

Beispiele für besonders bevorzugte Anionen $[LQ_m]^\ominus$ sind PF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , SbF_6^\ominus und $SbF_6(OH)^\ominus$. Ganz besonders bevorzugt werden PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , insbesondere SbF_6^\ominus . Zusammensetzungen, die Verbindungen der Formel I mit SbF_6^\ominus als Anion enthalten, lassen sich nach deren Deblockierung durch Bestrahlung bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aushärten.

Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden. Die Herstellung der Salze mit $X^\ominus = [LQ_m]^\ominus$ ist beispielsweise in der EP-A-94,915 beschrieben. Verbindungen der Formel I mit anderen Anionen lassen sich in Abweichung zu den dort beschriebenen Verfahren herstellen, indem man anstelle eines Anions einer komplexen Säure ein anderes Anion der Säure HX in an sich bekannter Weise einführt; dabei besitzt X die oben definierte Bedeutung.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemässen Verfahren als Komponente (B1) eine Verbindung der For-

mel (I) eingesetzt, worin a den Wert 1 hat, R₁ für Benzol, Toluol, Cumol, Methoxybenzol, Chlorbenzol, p-Chlor-toluol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Chlornaphthalin, Methoxynaphthalin, Biphenyl, Inden, Pyren oder Diphe-nylsulfid steht und R₂ das Anion des Cyclopentadiens, Acetylcyclopentadiens oder Indens darstellt oder für Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Naphthalin oder Methylnaphthalin steht.

5 Besonders bevorzugt als Komponente (B1) sind Verbindungen der Formel (I), worin a und b jeweils 1 be-deuten, R₁ für Cumol und R₂ für das Anion des Cyclopentadiens steht.

Bevorzugt als Komponente (B1) sind ausserdem Verbindungen der Formel (I), worin [LQ_m]^{(a-b)⊖} für PF₆[⊖] oder SbF₆[⊖] steht.

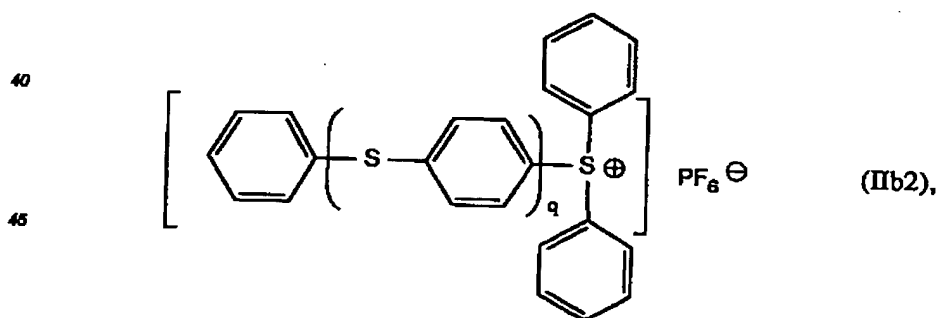
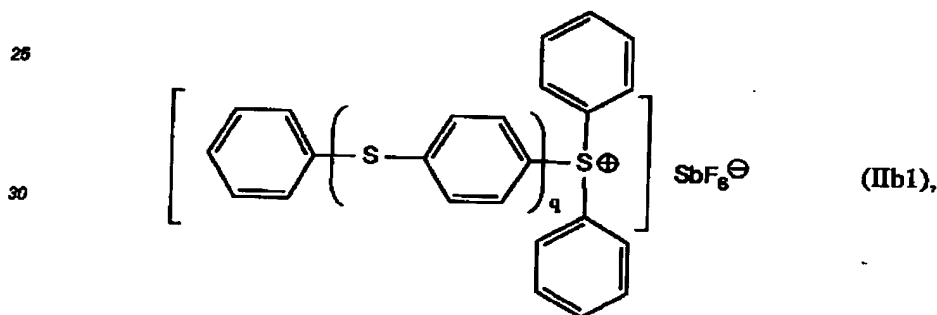
10 Die Sulfoniumsalze der Formeln IIa-IIc sind ebenfalls bekannt und beispielsweise im US-Patent 4 554 342 beschrieben.

Bei den Resten R₃, R₄ und R₅ kann es sich um geradkettige oder verzweigte Substituenten handeln, die gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylaminogruppen oder Halogenatome substituiert sind.

Beispiele für geeignete Substituenten sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, Allyl, Methallyl, Vinyl, 2-Allyloxyethyl, Phenyl, Naphthyl und Benzyl.

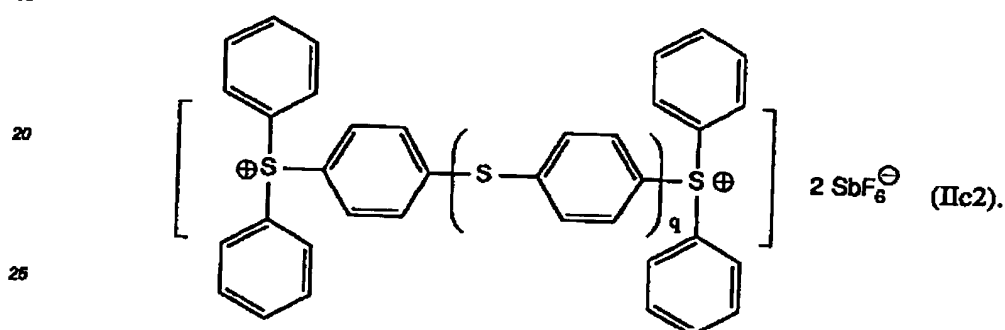
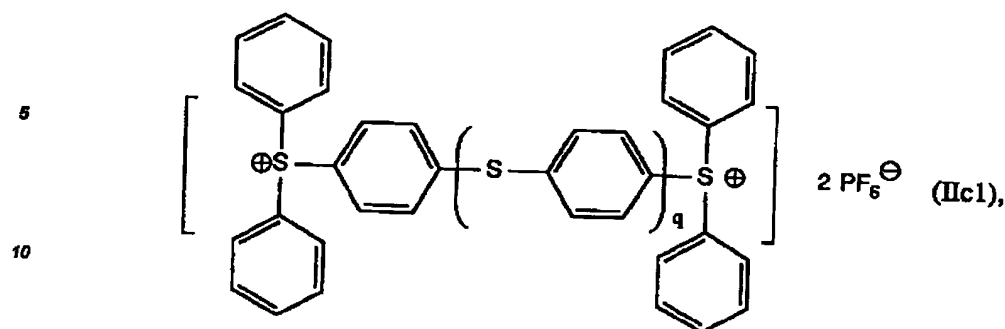
Geeignete Sulfoniumsalze der Formel I sind beispielsweise Triethylsulfoniumtetrafluoroborat, Methyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat, Ethyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat, Allyldimethylsulfonium-tetrafluoroborat, Allyl-bis(2-allyloxyethyl)-sulfoniumtetrafluoroborat und Trimethylsulfoniumhexafluorophosphat.

20 Als Sulfoniumsalze der Formeln IIb und IIc eignen sich vorzugsweise die in den Handelsprodukten Cyracure® UVI 6974 und Cyracure® UVI 6990 (Union Carbide) enthaltenen Verbindungen der Formeln IIb1, IIb2, IIc1 und IIc:



50

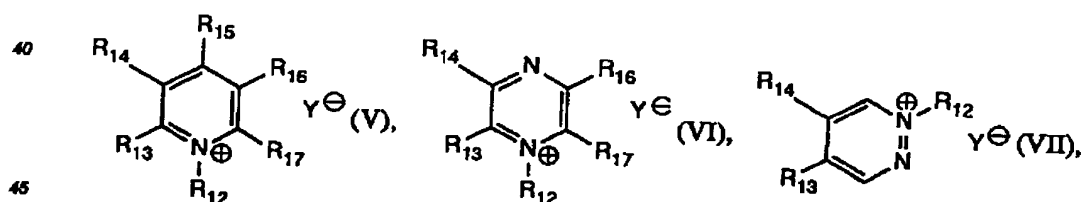
55



30 Als thermische Polymerisationsinitiatoren B2 können die in der EP-A 0 66 543 beschriebenen Gemische aus heterocyclischen Ammoniumsalzen (a) und thermischen Radikalbildnern (b) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße als Komponente (a) verwendeten quartären Ammoniumsalze sind Salze von aromatisch-heterocyclischen Stickstoffbasen mit komplexen Halogenid-Anionen. Beispiele für aromatisch-heterocyclische Stickstoffbasen sind vor allem sechsgliedrige Stickstoff-Heterocyclusen wie Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und deren Alkyl- oder Arylderivate, Benzo- und Naphthoderivate wie z.B. Picolin, Lutidin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Phthalazin, Chinazolin, Acridin, Phenanthridin oder Phenanthrolin.

Bevorzugt als Komponente (a) sind Ammoniumsalze der Formeln V, VI oder VII



50 worin R_{12} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_3 - C_{15} -Alkoxyalkyl oder Benzoylmethyl ist, R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten, oder R_{13} und R_{14} oder R_{14} und R_{15} oder R_{15} und R_{16} oder R_{16} und R_{17} zusammen mit den beiden C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen annelierten Benzo-, Naphtho-, Pyridino- oder Chinolinrest bedeuten, und Y für BF_4 , PF_6 , SbF_6 , $SbF_6(OH)$ oder AsF_6 steht.

Beispiele für Verbindungen der Formeln V-VII sind:

55 Beispiele für Verbindungen der Formeln V-VII sind:
1-Methylchinoliniumhexafluorophosphat, 1-Methylchinoliniumhexafluoroantimonat, 1-Methylchinoliniumhexafluoroarsenat, 1-Methylchinoliniumpentafluorhydroxyantimonat, 1-Methylchinoliniumtetrafluorborat, 1,2-Dimethylchinoliniumhexafluorophosphat, 1-Ethylchinoliniumhexafluorophosphat, 1-Butylchinoliniumhexafluorophosphat, 1-Benzoylmethylchinoliniumhexafluorophosphat, 1-Benzoylmethylchinoliniumhexafluoroantimonat, 1-Benzylchinoliniumhexafluoroantimonat, 1-Methyl-2,3-diphenylpyridiniumhexafluorophosphat,

1,2-Dimethyl-3-phenylpyridiniumhexafluorophosphat, 1-Benzoylmethylpyridiniumhexafluorophosphat, 1-Ethoxyethylchinoliniumhexafluorophosphat, 2-Methylisochinoliniumhexafluorophosphat, 10-Methylacridiniumhexafluorophosphat, 10-Benzoylmethylacridiniumhexafluorophosphat, 10-Butylacridiniumhexafluoroarsenat, 5-Methylphenanthridiniumhexafluorophosphat, 5-Benzoylmethylphenanthridiniumhexafluorophosphat, 1-Methylnaphthylidiniumhexafluorophosphat, 1-Methyl-2,3-diphenylchinoxaliniumhexafluorophosphat, 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumhexafluorophosphat, 1,2,4,6-Tetramethylpyrimidiniumhexafluorophosphat, 1-Methyl-2,4-diphenylpyrimidiniumhexafluorophosphat, 1-Methyl-3-phenylpyridaziniumhexafluorophosphat, 1-Methyl-2,5-diphenylpyridaziniumhexafluorophosphat, 1-Methylphenanthroliniumhexafluorophosphat, 5-Butylphenaziniumhexafluorophosphat, 1-Methylchinoxaliniumhexafluorophosphat und 1-Benzoylmethylchinoxaliniumhexafluorophosphat.

Besonders bevorzugt als Komponente (a) ist N-Benzylchinoliniumhexafluoroantimonat.

Der thermische Polymerisationsinitiator B2 benötigt ausser der Komponente (a) mindestens einen thermischen Radikalbildner (b1), (b2), (b3) oder (b4), wobei natürlich auch Gemische verschiedener Radikalbildner eingesetzt werden können.

Die Diaryletherderivate (b1) sind Pinakole und deren Ether, Ester oder Silylderivate. Diese Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. So werden beispielsweise Ketone zu den entsprechenden Pinakolen reduziert. Aus diesen können die Derivate durch Veretherung, Veresterung oder Silylierung gewonnen werden.

Beispiele für Verbindungen der Formel III, die als Komponente (b1) verwendet werden können, sind 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol (Benzpinakol), Benzpinakoldimethylether, -diethylether, -diisopropylether, -diacetat, -dipropionat, -dibutyrat, -dicaprylat oder -dibenzoat, 1,2-Di-(trimethylsiloxy)-tetraphenylethan, Acetophenonpinakoldimethylether, -dipropylether, -diacetat, -divalerat oder -dibenzoat, Propiophenonpinakoldimethylether, -dibutylether, -diacetat, 2,3-Diphenyl-2,3-bis(triphenylsiloxy)-butan oder 3,4-Diphenyl-3,4-bis(triphenylsiloxy)-hexan.

Bevorzugte Komponenten (b1) sind die Pinakole wie Acetophenonpinakol oder insbesondere 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol (Benzpinakol).

Die Verbindungen der Formel (IV) sind oligomere Silylether von Pinakolen mit einem Molekulargewicht von etwa 500-5000. Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel (IV) sind die Umsetzungsprodukte von Benzophenon, Propiophenon oder Acetophenon mit Dichlordimethylsilan oder Dichlordiphenylsilan in Gegenwart von Magnesium.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV), worin R_7 Phenyl ist und R_9 und R_{10} Methyl sind.

Des weiteren können als thermische Radikalbildner (b) auch organische Peroxidverbindungen (b3) verwendet werden. Hierbei kann es sich um Diorganoperoxide oder Monoorganohydroperoxide handeln. Der organische Rest kann insbesondere ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Acyl- oder Aroylrest sein. Diese Verbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich.

Als Beispiele seien genannt:

Dibenzoylperoxid, Diäuroylperoxid, Dicumylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Cumylhydroperoxid, Tert.-butylhydroperoxid, Cumyl-tert.-butylperoxid, Tert.-butylperbenzoat, Cyclohexanonperoxid, 2-Butanonhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, Tert.-butylperoctoat oder Tert.-butylperacetat.

Schliesslich können als thermische Radikalbildner (b) auch Chinone (b4) verwendet werden, wie beispielsweise Benzochinon, Naphthochinon, Tetrachlorbenzochinon, 2,3-Dichlornaphthochinon, Anthrachinon oder Tetrachloranthrachinon. Bevorzugt wird 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon verwendet.

Die als Komponente (b) geeigneten Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil und zerfallen beim Erhitzen in Radikale. Geschieht dies in Gegenwart von Ammoniumsalzen der Komponente (a), so bilden sich Initiatoren für kationische Polymerisationen, deren genaue Struktur nicht sicher bekannt ist. Die Komponenten (a) und (b) allein vermögen nicht, die Polymerisation des Epoxidharzes (A) zu initiieren, auch nicht bei erhöhter Temperatur. Bei Verwendung eines Gemisches aus (a) und (b) jedoch können Epoxidharze durch einfaches Erhitzen in kurzer Zeit vollständig polymerisiert werden. Gemische aus einem Epoxidharz (A) und einem Initiator (B2), welcher ein Gemisch aus einem heterocyclischen Ammoniumsalz (a) und einem thermischen Radikalbildner (b) ist, sind bei Raumtemperatur beständige Ein-Komponenten-Systeme. Zur Polymerisation ist Erhitzen auf ca. 60-200 °C, vorzugsweise 100-160 °C, erforderlich.

Die zur Polymerisation benötigte Menge der beiden Komponenten (a) und (b) hängt von der Art des Epoxidharzes (A) und den Polymerisationsbedingungen ab. Im allgemeinen werden jeweils 0,05-8,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-5,0 Gew.-%, der beiden Komponenten (a) und (b) eingesetzt, bezogen auf die Menge des Epoxidharzes (A). Besonders bevorzugt werden 1,0-5,0 Gew.-%, insbesondere 1,0-2,0 Gew.-%, der Komponente (a) und 1,0-2,0 Gew.-% der Komponente (b) verwendet.

Der Polymerisationsinitiator (B) wird im allgemeinen in einer Menge von 0,05-8,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-5,0 Gew.-%, insbesondere 1,0-2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Epoxidharzes (A), eingesetzt.

Das Einmischen der Initiatorkomponente (B) in das Epoxidharz (A) kann mit üblichen Mitteln, wie mit Rührern, Walzen oder Knetern, durchgeführt werden und erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb von 50 °C.

Falls zweckmässig, wird dem Gemisch der Komponenten (A) und (B) ein hochsiedendes Lösungsmittel als Lösungsvermittler beigegeben. Üblicherweise wird der Lösungsvermittler in einer Menge von 2-25 Gew.-%, vorzugsweise 4-20 Gew.-%, bezogen auf das Epoxidharz (A), eingesetzt.
Ein bevorzugter Lösungsvermittler ist Propylencarbonat.

Als weitere übliche Zusätze können die erfindungsgemässen Imprägnierharze ferner Weichmacher, Streckmittel, Pigmente und Farbstoffe, wie Russ, Oxidfarben und Titandioxid, sowie Flammenschutzmittel, Entschäumungsmittel, Thixotropiemittel, Verlaufmittel, Haftvermittler und Antioxidantien enthalten.

Die so erhaltenen Ein-Komponenten-Imprägnierharze besitzen eine niedrige Viskosität, sind bei Temperaturen bis ca. 50 °C lagerstabil und weisen auch nach Deblockierung der Initiatoren (A) durch UV-Strahlung bzw. Wärme eine ausgezeichnete Verarbeitungsdauer (Pot-Life) bei Temperaturen bis ca. 40 °C auf. Ausserdem ist die Gellerzeit der Imprägnierharze sehr kurz, was für die kontinuierliche Fertigung von Vorteil ist.
Das erfindungsgemässe Imprägniersystem weist ausgezeichnete Benetzungseigenschaften auf und benötigt, im Gegensatz zu herkömmlichen Polyimid-Imprägnierharzen, keine zusätzlichen Benetzungsmittel.

Auch gegebenenfalls vorhandene Papier- oder Kartonschichten werden problemlos imprägniert.

Der zu imprägnierende Rotor oder Stator wird vor der Imprägnierung in einem Ofen erwärmt, so dass die Temperatur der Wicklungen bei Beginn der Imprägnierung 110-200 °C beträgt.

Bei Verwendung eines UV-aktivierbaren Initiators (B1) beträgt die Temperatur der Wicklungen vorzugsweise 110-150 °C, insbesondere 120-140 °C.

Bei Verwendung eines thermisch aktivierbaren Initiators (B2) beträgt die Temperatur der Wicklungen vorzugsweise 140-200 °C, insbesondere 150-180 °C.

Nach der Imprägnierung der Drahtwicklungen mittels des Träufelverfahrens oder Heisstauchrollerverfahrens wird im allgemeinen eine Aushärtung bei hohen Temperaturen in einem Ofen durchgeführt. Die Härtung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb von 200 °C, insbesondere im Bereich von 50-180 °C.

Ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt jedoch darin, dass bei guter Abstimmung des vorgewärmten Rotors und der Reaktivität des Ein-Komponenten-Systems auf eine Nachhärtung verzichtet werden kann; die beim Vorwärmen des Rotors eingebrachte Wärme bewirkt eine Vernetzungsreaktion bis weit über den Gelbereich. Die endgültige Aushärtung erfolgt dann "on the job", d.h. beim Betrieb des Rotors bzw. Stators.

Die gehärteten Produkte zeichnen sich durch gute mechanische und elektrische Eigenschaften aus. Gegenüber den konventionellen Verfahren mit Ein-Komponenten-Imprägnierharzen, beispielsweise auf Basis von Polyesterimiden, besitzt das erfindungsgemässe Verfahren weiterhin den Vorteil, dass flüchtige Spaltprodukte nicht oder nur in sehr geringer Menge freigesetzt werden; d.h. die Geruchsbelästigung und die Belastung der Luft mit Schadstoffen werden wesentlich verringert.

In den nachfolgenden Beispielen werden die folgenden Komponenten verwendet:

Epoxidharz 1: flüssiger Bisphenol A-diglycidylether, Epoxidgehalt: 5,25-5,4 val/kg;

Epoxidharz 2: flüssiger Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Epoxidgehalt: 5,6-6,2 val/kg;

Initiator A: (η^A -Cumol)(η^A -cyclopentadienyl) Fe-II-hexafluoroantimonat;

Initiator B: (η^A -Cumol)(η^A -cyclopentadienyl) Fe-II-hexafluorophosphat;

Initiator C: Mischung aus 56 Gew.-Teilen N-Benzylchinoliniumhexafluoroantimonat und 44 Gew.-Teilen 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol;

Initiator D: Mischung aus 53 Gew.-Teilen N-Benzylchinoliniumhexafluoroantimonat, 42 Gew.-Teilen 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol und 5 Gew.-Teilen 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol;

Die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften werden nach folgenden Testmethoden bestimmt:

Viskosität:

Rheomat 115 A, Mess-System 114 (koaxial);

Gellerzeit:

DIN 16945, Gel timer Gelnorm der Firma GEL INSTRUMENT AG (Schweiz);

Glasübergangstemperatur T_g :

gemäss IEC 15a, Mettler TA 3000, Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min;

Biegefestigkeit, Dehnung, Elastizitätsmodul:

ISO 178;

Schlagbiegefestigkeit:

ISO 179/1D;

Beispiel 1:

1,0 g Initiator A werden bei Raumtemperatur unter Ausschluss von UV-Strahlung (Gelblicht) unter Rühren in 4 g Propylencarbonat gelöst und anschliessend, wiederum unter Ausschluss von UV-Strahlung, mit 99 g Epoxidharz 1 gemischt. Das so erhaltene flüssige Harz ist lagerstabil und kann in braunen Flaschen, die zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt sind, aufbewahrt werden. Es zeigt auch nach längerer Lagerung nur einen geringen Viskositätsaufbau (siehe Tabelle 1).

Zur Aktivierung wird eine dünne Schicht des Harzes (Schichtdicke: 2-3 mm) in einer Petri-Schale 30 Sekunden lang mittels einer in einem Abstand von 30 cm angebrachten UV-Lampe (Ultralux® 5000) von 5000 W Leistung bestrahlt. Die so erhaltene Formulierung zeichnet sich durch eine hohe Verarbeitungsdauer (Pot-life) aus und wird auf bekannte Weise im Träufelverfahren verarbeitet. Das aktivierte Harz wird zu Formkörpern vergossen und unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen thermisch ausgehärtet. Zur Messung der mechanischen Eigenschaften werden Prüfkörper ausgeschnitten (60 mm · 10 mm · 4 mm). Die Eigenschaften des aktivierten Harzes sowie der ausgehärteten Mischung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiele 2 und 3:

Analog zu Beispiel 1 werden Formulierungen unter Verwendung von Epoxidharz 2 bzw. Initiator B hergestellt und nach UV-Bestrahlung thermisch ausgehärtet. Die Mengen der verwendeten Komponenten sowie die Eigenschaften der Mischungen und der ausgehärteten Formkörper sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4:

1,37 g Initiator C werden bei Raumtemperatur unter sehr starkem Rühren (Dissolver) in 97,63 g Epoxidharz 2 gelöst. Nach ca. 1-1,5 h wird eine klare Lösung erhalten, die nun ohne vorherige Aktivierung auf konventionelle Weise im Träufelverfahren eingesetzt wird. Die Eigenschaften der Mischung und des ausgehärteten Formkörpers sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 5:

Analog zu Beispiel 4 wird eine Formulierung aus Epoxidharz 2 und Initiator D hergestellt. Die Eigenschaften der Mischung und des ausgehärteten Formkörpers sind in Tabelle 1 angegeben.

5

Tabelle 1:

Beispiel	1	2	3	4	5
Epoxidharz 1 [g]	99		98		
Epoxidharz 2 [g]		99		97,63	97,52
Initiator A [g]	1	1			
Initiator B [g]			4		
Initiator C [g]				2,37	
Initiator D [g]					2,48
Propylencarbonat [g]	4	4	16	-	-
Viskosität bei 25 °C [mPa · s]					
der frisch zubereiteten Mischung	4800	510	860	780	730
nach 1 Monat Lagerung bei RT	5000	510	860	780	730
nach 3 Monaten Lagerung bei RT				780	
nach 1 Monat Lagerung bei 60 °C	5500	570	900		830
nach 3 Monaten Lagerung bei 60 °C	12100	1480			
Gelierzzeit bei 80 °C	1h 17'	8h 06'	1h 19'	>24h	>24h
bei 100 °C	18'	1h 49'	7' 30''	4h 04'	3h 49'
bei 120 °C	5' 10''	17' 30''	1' 30''	27' 10''	24' 10''
bei 160 °C				2' 40''	2' 20''
bei 180 °C				50''	40''
Viskosität nach UV-Bestrahlung					
nach 1 Tag Lagerung bei RT	4800	510	860		
nach 1 Monat Lagerung bei RT	5200	1600	860 geliert		
Härtungsbedingungen	4h/60 °C 3h/160 °C	4h/60 °C 3h/160 °C	4h/60 °C 3h/160 °C	5h/100 °C 3h/160 °C	5h/100 °C 3h/160 °C
Eigenschaften der gehärteten Mischung					
Schlagbiegefestigkeit [kJ/m ²]	17,5	16,3		23,8	15,5
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	3050	3860		3570	3660
Biegefestigkeit [N/mm ²]	133	136		148	148
Dehnung [%]	5,5	1,7		6,2	6,8
Glasübergangstemperatur T _g [°C]	115	93	124	91	74

55

Beispiel 6: Pot-Life

In einem Sulfurkolben ausgerüstet mit Rührer (250 U/min) und zwei Gaseinleitungsrohren, welche als Zu-

lauf bzw. Ablauf dienen, werden 500 g des Ein-Komponenten-Epoxidharzsystems gemäss Beispiel 4 vorgelegt und in einem Wasserbad auf 25 °C erwärmt. Das Harz wird mit Hilfe einer Quetschpumpe (450 U/min) durch ein auf 180 °C erwärmtes Ölbad gefördert und anschliessend wieder in den Sulfierkolben zurückgeleitet. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird im Sulfierkolben ein Temperaturanstieg auf 27 °C (Lagertemperatur) gemessen.

Nach 10 Tagen im Badkreislauf wird nur eine geringe Viskositätssteigerung und Abnahme der Gellierzeit gemessen.

Anfangsviskosität bei 25 °C:	890 mPa·s
Viskosität nach 10 d im Badkreislauf:	920 mPa·s
Viskositätsaufbau:	3,3 %

Gellierzeit bei 160 °C:	
zu Beginn:	2'40"
nach 10 d im Badkreislauf:	2'26"

Beispiel 7: Heisstauchrollerverfahren

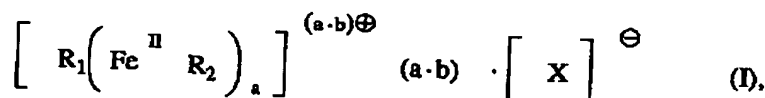
Der zu imprägnierende Rotor wird in einem Ofen bei 200 °C vorgewärmt und anschliessend in eine Bohrmaschine eingespannt. Unter ständigem Rotieren (250 U/min) wird der Rotor 10-15 Sekunden in ein mit 50 g Imprägnierharz gemäss Beispiel 4 gefülltes Tränkebad eingetaucht, so dass nur die Wicklungen imprägniert werden. Danach wird der immer noch rotierende Rotor aus dem Tränkebad entfernt, und unter ständiger Rotation gellert die Tränke-Substanz. Nach dem Abkühlen wird eine Glasübergangstemperatur T_g von 80 °C gemessen. Die Nachhärtung (3h/160 °C) bewirkt nur eine geringfügige Erhöhung des T_g -Werts auf 85 °C.

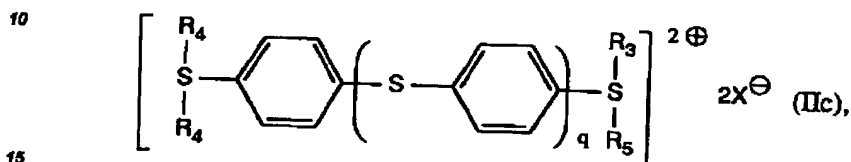
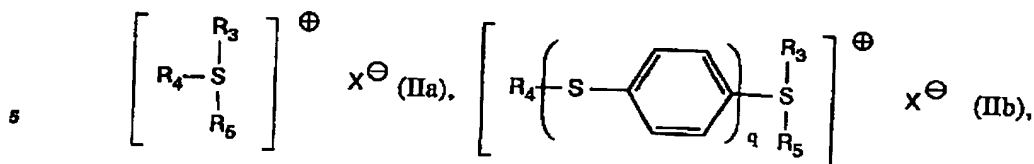
Beispiel 8: Träufelverfahren

Ein auf 200 °C vorgewärmter Rotor wird waagrecht in eine Bohrmaschine (250 U/min) eingespannt. Das Imprägnierharz gemäss Beispiel 4 wird nun nach dem Zweistromprinzip auf beide Wicklungsköpfe des vorgewärmten, rotierenden Ankers (ca. 190 °C) aufgeträufelt, bis die gesamte Wicklung vollständig durchtränkt ist. Dies ist gegeben, wenn das Imprägnierharz an den Enden der Wicklungen abtropft. Man lässt den imprägnierten Rotor während des Abkühlens weiter rotieren, wobei die Träufelmasse innerhalb von 2-3 Minuten gellert. Nach dem Abkühlen wird eine T_g von 81 °C gemessen. Die Nachhärtung (3h/160 °C) bewirkt nur eine geringfügige Erhöhung des T_g -Werts auf 86 °C.

Patentansprüche

- Verfahren zur Färbung von Drahtwicklungen durch Auftropfen eines Imprägnierharzes auf die erwärmte rotierende Drahtwicklung oder durch Eintauchen der erwärmten rotierenden Drahtwicklung in ein mit einem Imprägnierharz gefülltes Bad, dadurch gekennzeichnet, dass als Imprägnierharz eine Zusammensetzung enthaltend
 - ein Epoxidharz und
 - einen Initiator für die Polymerisation des Epoxidharzes verwendet wird, wobei der Initiator (B) einer der folgenden Komponenten (B1) oder (B2) oder ein Gemisch von (B1) und (B2) ist und
 - (B1) eine durch UV-Strahlung aktivierbare Verbindung der Formel I, IIa, IIb oder IIc





darstellt, worin a und b unabhängig voneinander 1 oder 2 sind, R₁ ein π-Aren ist, R₂ ein π-Aren oder das Anion eines π-Arens bedeutet,

R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylaminogruppen oder Halogenatome substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder C₆-C₁₈-Aryl darstellen,

q eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,

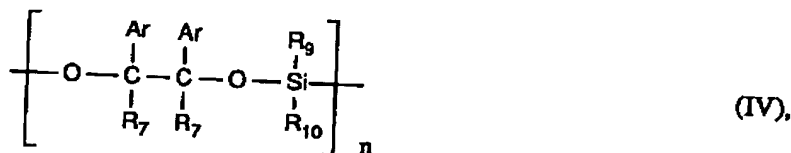
[X][⊖] ein Anion [LQ_m][⊖] oder ein Anion einer teil- oder perfluorierten aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure ist, L für B, P, As oder Sb steht, Q für Fluor steht, wobei ein Teil der Reste Q auch Hydroxylgruppen sein können, und m der um Eins vergrößerten Wertigkeit von L entspricht, und

(B2) ein durch Wärme aktivierbarer Initiator aus einem Gemisch enthaltend (a) mindestens ein quartäres Ammoniumsalz einer aromatisch-heterocyclischen Verbindung, die 1 oder 2 N-Atome enthält, und eines komplexen Halogenidanions ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus BF₄[⊖], PF₆[⊖], SbF₆[⊖], SbF₆(OH)[⊖] und AsF₆[⊖], und

(b) mindestens einen thermischen Radikalbildner (b1), (b2), (b3) oder (b4) ist, wobei (b1) ein Diaryletherderivat der Formel III



darstellt, worin Ar Phenyl, Naphthyl oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Chlor substituiertes Phenyl ist, R₆ für Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -O-CO-R₈ oder -OSiR₉R₁₀R₁₁ steht, worin R₈ C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl und R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten und R₇ C₁-C₄-Alkyl oder Cyclohexyl ist oder die gleiche Bedeutung wie Ar hat, (b2) für eine oligomere Verbindung der Formel IV



steht, worin Ar, R₇, R₉ und R₁₀ die gleiche Bedeutung wie in Formel II haben und n 2-20 ist,

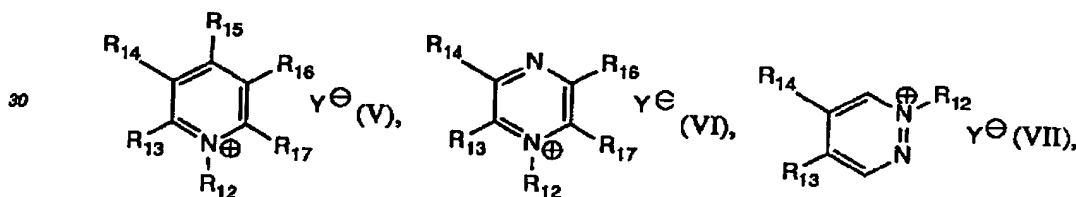
(b3) eine organische Peroxyverbindung darstellt und

(b4) ein Chlron ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ein Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A-diglycidylether, Bisphenol F-diglycidylether oder eines Gemisches von Bisphenol A-di-

glycidylether und Bisphenol F-diglycidylether verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ein Epoxidharz auf Basis von Phthalsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester oder Trimellitsäuretriglycidylester verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ein Epoxidharz auf Basis von Trimethylolpropantriglycidylether oder ein cycloaliphatisches Epoxidharz verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, worin a den Wert 1 hat, R_1 für Benzol, Toluol, Cumol, Methoxybenzol, Chlorbenzol, p-Chlortoluol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Chlornaphthalin, Methoxynaphthalin, Biphenyl, Inden, Pyren oder Diphenylsulfid steht und R_2 das Anion des Cyclopentadiens, Acetylcyclopentadiens oder Indens darstellt oder für Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Naphthalin oder Methylnaphthalin steht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, worin a und b jeweils 1 bedeuten, R_1 für Cumol und R_2 für das Anion des Cyclopentadiens steht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, worin $[LQ_m]^{(a-b)\ominus}$ für PF_6^\ominus oder SbF_6^\ominus steht.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) ein Gemisch eingesetzt wird, das als Komponente (a) eine Verbindung der Formel V, VI oder VII enthält

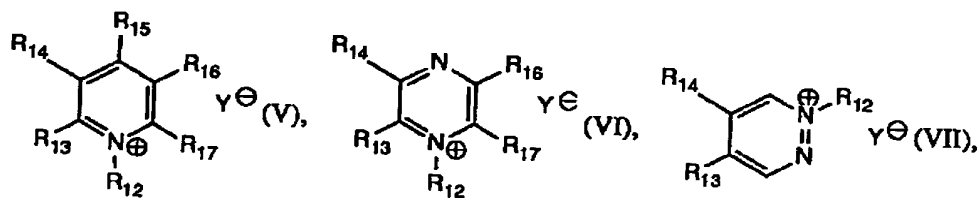


worin R_{12} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_3 - C_{15} -Alkoxyalkyl oder Benzoylmethyl ist, R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten, oder R_{13} und R_{14} oder R_{14} und R_{15} oder R_{15} und R_{16} oder R_{16} und R_{17} zusammen mit den beiden C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen annelierten Benzo-, Naphtho-, Pyridino- oder Chinolinrest bedeuten, und Y für BF_4 , PF_6 , SbF_6 , $SbF_6(OH)$ oder AsF_6 steht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) ein Gemisch eingesetzt wird, das als Komponente (a) N-Benzylchinoliniumhexafluoroantimonat enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) ein Gemisch eingesetzt wird, das als Komponente (b) 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) in einer Menge von 0,05-8,0 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A), eingesetzt wird.

glycidylether und Bisphenol F-diglycidylether verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ein Epoxidharz auf Basis von Phthalsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester oder Trimellitsäuretriglycidylester verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ein Epoxidharz auf Basis von Trimethylolpropantriglycidylether oder ein cycloaliphatisches Epoxidharz verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, worin a den Wert 1 hat, R₁ für Benzol, Toluol, Cumol, Methoxybenzol, Chlorbenzol, p-Chlortoluol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Chlornaphthalin, Methoxynaphthalin, Biphenyl, Inden, Pyren oder Diphenylsulfid steht und R₂ das Anion des Cyclopentadiens, Acetylcyclopentadiens oder Indens darstellt oder für Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Naphthalin oder Methylnaphthalin steht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, worin a und b jeweils 1 bedeuten, R₁ für Cumol und R₂ für das Anion des Cyclopentadiens steht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, worin [LQ_m]^{(a-b)±} für PF₆⁻ oder SbF₆⁻ steht.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) ein Gemisch eingesetzt wird, das als Komponente (a) eine Verbindung der Formel V, VI oder VII enthält



worin R₁₂ C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₃-C₁₅-Alkoxyalkyl oder Benzoylmethyl ist, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten, oder R₁₃ und R₁₄ oder R₁₄ und R₁₅ oder R₁₅ und R₁₆ oder R₁₆ und R₁₇ zusammen mit den beiden C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen annelierten Benzo-, Naphtho-, Pyridino- oder Chinolinrest bedeuten, und Y für BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SbF₆(OH) oder AsF₆⁻ steht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) ein Gemisch eingesetzt wird, das als Komponente (a) N-Benzylchinoliniumhexafluoroantimonat enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) ein Gemisch eingesetzt wird, das als Komponente (b) 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) in einer Menge von 0,05-8,0 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A), eingesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 95810138.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Relevanz Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
Y	<u>US - A - 4 472 482</u> (SATO) * Spalte 3, Zeile 11 - Spalte 4, Zeile 65 *	1-5, 11	H 02 K 15/12 C 08 G 59/68
Y	<u>EP - A - 0 504 569</u> (SIEMENS) * Seite 2, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 37; Ansprüche *	1-5, 11	
A	<u>EP - A - 0 540 466</u> (CIBA-GEIGY) * Seite 4, Zeile 54 - Seite 5, Zeile 16; Seite 5, Zeilen 29,30 *	1,2, 5-7, 11	
D,A	<u>EP - A - 0 066 543</u> (CIBA-GEIGY) * Seite 5, Zeilen 7-23; Seite 8, Zeilen 3,4; Seite 11, Zeilen 9-15 *	1-4, 8-11	
A	<u>DE - A - 3 230 426</u> (SATO) * Seite 11, Zeile 8 - Seite 13, Zeile 10 *	1-3	H 02 K C 08 G
A	<u>US - A - 4 391 947</u> (SASSANO) * Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 4, Zeile 20 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 16-06-1995	
		Prüfer SCHLECHTER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			